

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08F 4/60, 10/00</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/40416</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	17. September 1998 (17.09.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01233		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 5. März 1998 (05.03.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 09 402.3 7. März 1997 (07.03.97) DE 197 13 546.3 2. April 1997 (02.04.97) DE 197 57 563.3 23. Dezember 1997 (23.12.97) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4G, D-55116 Mainz (DE).		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BINGEL, Carsten [DE/DE]; Elsa-Brandström-Strasse 13-15, D-65830 Kriftel (DE). GOERES, Markus [DE/DE]; Im Bubenhain 3, D-65760 Eschborn (DE). FRAAUE, Volker [DE/DE]; Rüsterstrasse 15, D-60325 Frankfurt (DE). WINTER, Andreas [DE/DE]; Taunusblick 10, D-61479 Glashütten (DE).			
(74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: SUPPORTED CATALYST SYSTEM, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF IN OLEFIN POLYMERIZATION			
(54) Bezeichnung: GETRÄGERTES KATALYSATORSYSTEM, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG ZUR POLYMERISATION VON OLEFINEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a catalyst system obtained by mixing at least one metallocene, at least one co-catalyst and at least one support which is rendered inert. The invention further relates to a method for producing a free flowing supported catalyst system wherein a) a metallocene/co-catalyst mixture is produced in a solvent or suspension agent, b) the metallocene/co-catalyst mixture is applied to a porous preferably inorganic dehydrated support, c) the solvent is removed from the resulting mixture, d) the supported catalyst system is isolated. The present invention also relates to homopolymers and/or co-polymers having the preferred formula <math>R_m-CH-CH-R_n</math> for the monomer, wherein <math>R_m</math> and <math>R_n</math> are the same or different and mean a hydrogen atom or a group containing carbon with 1 to 10 C atoms, and <math>R_m</math> and <math>R_n</math> can form one or several rings with the binding atoms, which can be obtained with a catalyst system. Finally, the invention relates to the use of the inventive polymers for producing tear-resistant, hard and stiff shaped bodies such as fibers, filaments, injection-molded parts, films, plates or large hollow bodies such as tubes.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die vorliegende Erfindung betrifft ein Katalysatorsystem, das erhalten wird, in dem mindestens ein Metallocen, mindestens einen Kokatalysator und mindestens einen inertisierten Träger gemischt werden. Die vorliegende Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung eines frei fließenden geträgerten Katalysatorsystems, wobei a) eine Metallocen/Kokatalysatormischung in einem Löse- oder Suspensionsmittel hergestellt wird, b) die Metallocen/Kokatalysatormischung auf einen porösen, bevorzugt anorganischen dehydratisierten Träger aufgebracht wird, c) das Lösungsmittel von der resultierenden Mischung entfernt wird, d) das geträgerte Katalysatorsystem isoliert wird. Die vorliegende Erfindung betrifft Homo- und/oder Copolymere mit der bevorzugten Formel <math>R_m-CH-CH-R_n</math> für das Monomer, worin <math>R_m</math> und <math>R_n</math> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine kohlenstoffhaltige Gruppe mit 1 bis 10 C-Atomen bedeuten und <math>R_m</math> und <math>R_n</math> zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können, erhältlich mit einem Katalysatorsystem. Die Erfindung betrifft schließlich die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymeren zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper, wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörpern, wie Rohre.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Geträgertes Katalysatorsystem, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Polymerisation von Olefinen

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft substituierte Metallocene und hochaktive geträgerte Katalysatorsysteme, die vorteilhaft bei der Olefinpolymerisation eingesetzt werden können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Polymere, die mit den geträgerten Katalysatorsystemen hergestellt werden.

Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe von löslichen, homogenen Katalysatorsystemen, bestehend aus einer Übergangsmetallkomponente vom Typ eines Metallocens und einer Cokatalysatorkomponente vom Typ eines Aluminoxans, einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung sind bekannt. Diese Katalysatoren liefern bei hoher Aktivität Polymere und Copolymere mit enger Molmassenverteilung.

20

Bei Polymerisationsverfahren mit löslichen, homogenen Katalysatorsystemen bilden sich starke Beläge an Reaktorwänden und am Rührer aus, wenn das Polymer als Feststoff anfällt. Diese Beläge entstehen immer dann durch Agglomeration der Polymerpartikel, wenn Metallocen und/oder Cokatalysator gelöst in der Suspension vorliegen. Die Beläge in den Reaktorsystemen erreichen rasch erhebliche Stärken und besitzen eine hohe Festigkeit. Sie verhindern den Wärmeaustausch zum Kühlmedium und müssen daher regelmäßig entfernt werden. Solche homogenen Katalysatorsysteme sind industriell in flüssigem Monomer oder in der Gasphase nicht einsetzbar.

Zur Vermeidung der Belagbildung im Reaktor sind geträgerte Katalysatorsysteme vorgeschlagen worden, bei denen das Metallocen und/oder die als Cokatalysator dienende Aluminiumverbindung auf einem anorganischen Trägermaterial fixiert werden.

Aus EP-A-0 576 970 sind Metallocene und entsprechende geträgerte Katalysatorsysteme bekannt.

40

Die geträgerten Katalysatorsysteme liefern bei technisch relevanten Polymerisationstemperaturen von 50 °C bis 80 °C Polymere, insbesondere Polypropylene, mit Schmelzpunkten von maximal 156 °C. Typische Werte für solche Systeme liegen lediglich im Bereich von 150 °C. Für viele Polymeranwendungen, wie bei der Extrusion und

Spritzguß, sind solche Produkte bezüglich Härte und mechanischer Festigkeit noch nicht ausreichend.

Es bestand somit die Aufgabe, geträgerte Metallocenkatalysatoren bereitzustellen, die aufgrund ihrer hohen Regio- und Stereospezifität unter technisch relevanten Polymerisationsbedingungen Polymere mit höherem Schmelzpunkt liefern und ein umweltschonendes und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung der Polymere bereitstellen.

10

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch ein geträgertes Katalysatorsystem gelöst, das mindestens ein speziell substituiertes Metallocen, mindestens einen Co-

15

katalysator, mindestens einen inertisierten Träger und gegebenenfalls mindestens eine weitere Additivkomponente enthält. Das Katalysatorsystem wird erfindungsgemäß hergestellt, in dem mindestens ein speziell substituiertes Metallocen, mindestens ein Cokatalysator und mindestens ein inertisierter Träger gemischt werden.

20

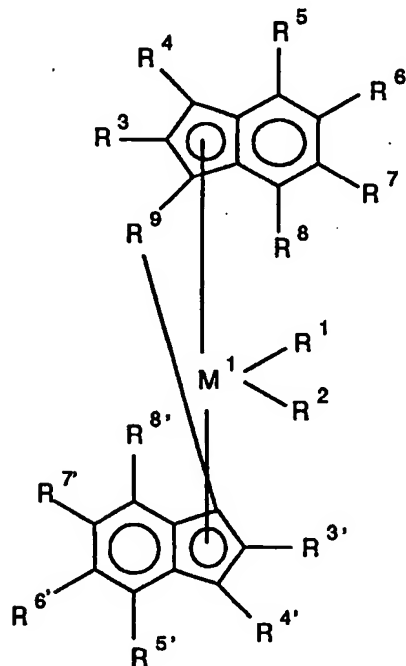
Als Metallocenkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird mindestens eine Verbindung der nachstehenden Formel I verwendet

25

30

35

40



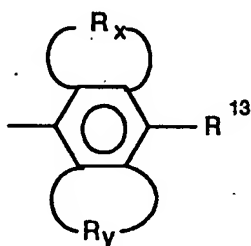
45 worin

M<sup>1</sup> ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente ist,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub> bis C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine NR<sup>12</sup><sub>2</sub>-Gruppe, wobei R<sup>12</sup> eine C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder C<sub>6</sub> bis C<sub>14</sub>-Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten,

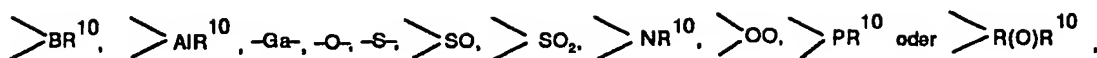
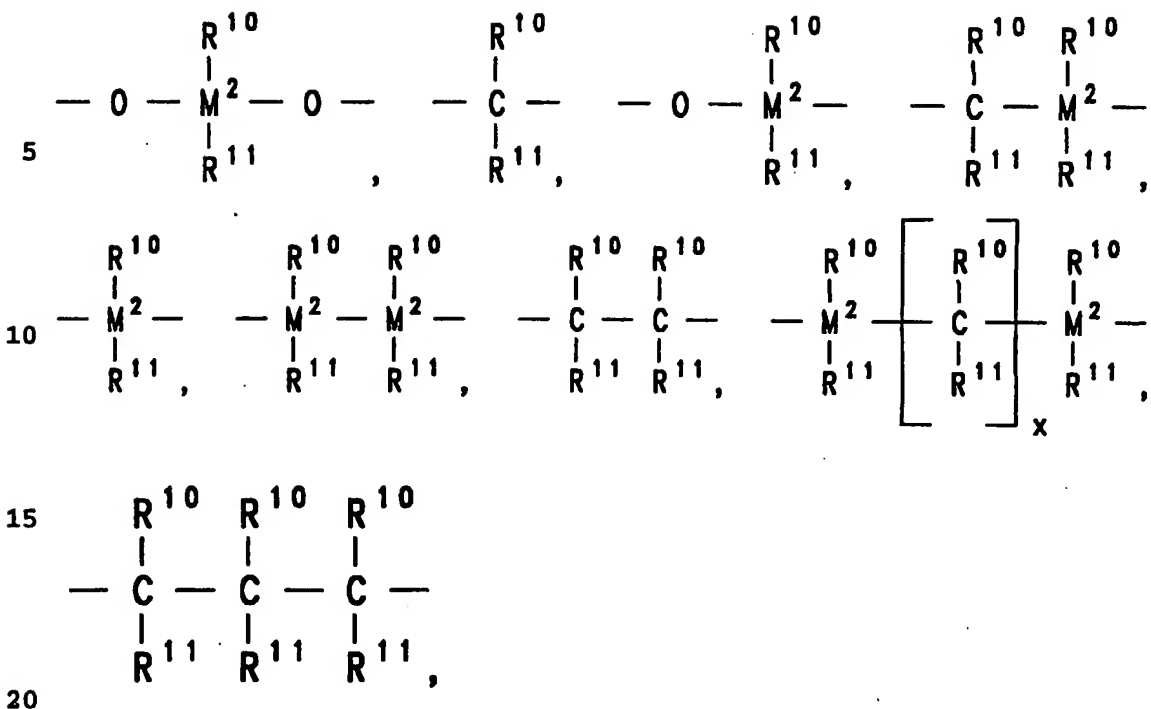
R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> sowie R<sup>3'</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>6'</sup>, R<sup>7'</sup> und R<sup>8'</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, wie eine C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, C<sub>6</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>7</sub> bis C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub> bis C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>8</sub> bis C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe bedeuten mit der Maßgabe, daß R<sup>3</sup> und R<sup>3'</sup> von Wasserstoff verschieden sind und

R<sup>5</sup> und R<sup>5'</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten eine C<sub>6</sub> bis C<sub>40</sub>-Arylgruppe die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R<sup>13</sup> trägt



mit  $x, y = 0, 1$  und  $x + y = 0, 1$  oder  $2$ , wobei das aromatische Ringsystem  $x$  und/oder das aromatische Ringsystem  $y$  auch mit den Resten R<sup>6</sup>, R<sup>6'</sup> oder R<sup>4</sup>, R<sup>4'</sup> verknüpft sein kann und R<sup>13</sup> ein C<sub>2</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkylrest, ein C<sub>2</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkenylrest, ein C<sub>6</sub> bis C<sub>24</sub>-Arylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>40</sub>-Arylalkylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>40</sub>-Alkylarylrest, ein C<sub>8</sub> bis C<sub>40</sub>-Arylalkenylrest wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor, Chlor oder Brom halogeniert oder teilhalogeniert sein können, -NR<sup>14</sup><sub>2</sub>, -PR<sup>14</sup><sub>2</sub>, -SR<sup>14</sup>, -OR<sup>14</sup>, -SiR<sup>14</sup><sub>3</sub>, -NR<sup>14</sup><sub>3</sub> oder -PR<sup>14</sup><sub>3</sub> bedeuten mit R<sup>14</sup> in der Bedeutung von R<sup>3</sup>.

R<sup>9</sup> bedeutet eine Verbrückung



wobei

$\text{R}^{10}$  und  $\text{R}^{11}$  auch bei gleicher Indizierung, gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten, wie eine  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl, eine  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{10}$ -Fluoralkyl-, eine  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{10}$ -Alkoxy-, eine  $\text{C}_6$  bis  $\text{C}_{14}$ -Aryl-, eine  $\text{C}_6$  bis  $\text{C}_{10}$ -Fluoraryl-, eine  $\text{C}_6$  bis  $\text{C}_{10}$ -Aryloxy-, eine  $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_{10}$ -Alkenyl-, eine  $\text{C}_7$  bis  $\text{C}_{40}$ -Arylalkyl-, eine  $\text{C}_7$  bis  $\text{C}_{40}$ -Alkylaryl- oder eine  $\text{C}_8$  bis  $\text{C}_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder  $\text{R}^{10}$  und  $\text{R}^{11}$  bilden jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe,  $z$  bedeutet eine ganze Zahl von Null bis 18 und  $\text{M}^2$  bedeutet Silizium, Germanium oder Zinn.

$\text{R}^9$  kann auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen.

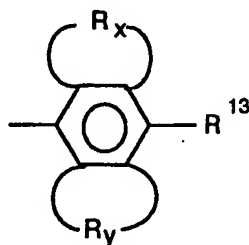
Die den Verbindungen I entsprechenden 4,5,6,7-Tetrahydroindenylanaloga sind ebenfalls von Bedeutung.

In Formel I gilt bevorzugt, daß

- M1 Zirkonium, Hafnium oder Titan ist,
- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich sind und für Methyl oder Chlor stehen,
- 5 R<sup>3</sup> und R<sup>3'</sup> gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, wie eine C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten,
- 10 R<sup>9</sup> R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>Si=, R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>Ge=, R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>C= oder -(R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>C-CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>)- bedeutet, wobei R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl bedeuten,
- 15 R<sup>5</sup> und R<sup>5'</sup> bevorzugt gleich oder verschieden sind und eine C<sub>6</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylgruppe bedeuten, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R<sup>13</sup> trägt,

20

25



30

R<sup>13</sup>

35

mit x, y = 0, 1 und x + y = 0, 1 oder 2 und

ein C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, ein C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkenylrest, ein C<sub>6</sub> bis C<sub>18</sub>-Arylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylalkylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkylarylrest, ein C<sub>8</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylalkenylrest wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, -NR<sub>2</sub><sup>14</sup>, -PR<sub>2</sub><sup>14</sup>, -SR<sup>14</sup>, -SiR<sub>3</sub><sup>14</sup>, -NR<sub>3</sub><sup>14</sup> oder -PR<sub>3</sub><sup>14</sup> bedeuten, mit R<sup>14</sup> in der Bedeutung von R<sup>3</sup>.

40

In Formel I gilt ganz besonders bevorzugt, daß

M<sup>1</sup> Zirkonium ist,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich sind und für Methyl oder Chlor, insbesondere Chlor, stehen,

45

- $R^9$   $R^{10}R^{11}Si=$ ,  $R^{10}R^{11}C=$  oder  $-(R^{10}R^{11}C-CR^{10}R^{11})-$  ist, worin  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Phenyl, Methyl oder Ethyl bedeuten,
- 5  $R^4, R^6, R^7$  und  $R^8$  sowie  $R^{4'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  und  $R^{8'}$  Wasserstoff sind, und
- $R^5$  und  $R^{5'}$  gleich oder verschieden sind und eine  $C_6$  bis  $C_{20}$ -Arylgruppe, insbesondere eine Phenyl-, Naphthyl- oder Anthracenylgruppe bedeuten, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten  $R^{13}$  trägt, wobei  $R^{13}$  ein  $SiR_3^{14}$ -Rest, mit  $R^{14}$  in der Bedeutung von  $R^3$  oder ein verzweigter  $C_3$  bis  $C_{10}$ -Alkylrest, ein  $C_2$  bis  $C_{10}$ -Alkenylrest oder
- 10  $R^5$  und  $R^{5'}$  ein verzweigter  $C_7$  bis  $C_{20}$ -Alkylarylrest ist, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können.
- Bevorzugte Metallocenkomponenten des erfindungsgemäßen
- 20 Katalysatorsystems sind Kombinationen folgender Molekülfragmente der Verbindung I
- $M^1R^1R^2$   $ZrCl_2$ ,  $Zr(CH_3)_2$ ,  
 $R^3, R^{3'}$  Methyl, Ethyl, Isopropyl, Isobutyl, n-Butyl, s-Butyl,  
 25  $R^4, R^8, R^{4'}, R^{8'}$  Wasserstoff  
 $R^6, R^7, R^{6'}, R^{7'}$  Wasserstoff,  $C_1$  bis  $C_4$ -Alkyl,  $C_6$  bis  $C_{10}$ -Aryl,  
 $R^5$  und  $R^{5'}$  p-Isopropyl-phenyl, p-tert.-Butyl-phenyl, p-s-butyl-phenyl, p-Cyclohexyl, p-Trimethylsilyl-phenyl, p-Adamantyl-phenyl, p-( $F_3C$ ) $_3$ C-phenyl
- 30  $R^9$  Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethyliden, 1-Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, 1,1,2,2-Tetramethylethyliden, Dimethylmethylen.
- 35 Besonders bevorzugte Metallocenkomponenten des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind somit folgende Verbindungen I
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)-indenyl) $ZrCl_2$   
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(p-tert.-butylphe-  
 40 nyl)-indenyl) $ZrCl_2$   
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(p-s-butylphenyl)-indenyl) $ZrCl_2$   
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)-indenyl) $ZrCl_2$   
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphe-  
 nyl)-indenyl) $ZrCl_2$   
 45 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)-indenyl) $ZrCl_2$



Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)-indenyl)ZrCl<sub>2</sub>

sowie die entsprechenden Dimethylgermandiyl, Ethyliden, 1-Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, 1,1,2,2-Tetramethylethyliden und Dimethylmethylen verbrückten Verbindungen.

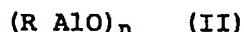
Besonders bevorzugte Metallocenkomponenten sind ferner die entsprechenden 2-Ethyl, 2-Isopropyl, 2-Isobutyl, 2-n-Butyl, 2-s-Butyl substituierten Homologen der zuvor genannten Verbindungen I. Herstellungsverfahren für Metallocene der Formel I sind z.B. in Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63 - 67 und in den dort zitierten Dokumenten beschrieben.

15

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen Cokatalysator.

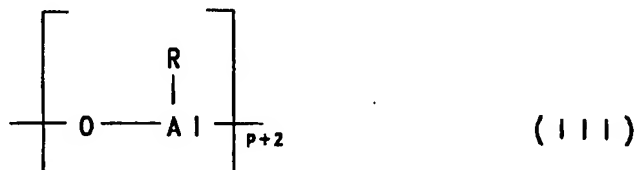
Die Cokatalysatorkomponente, die erfindungsgemäß im Katalysatorsystem enthalten sein kann, enthält mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung, die durch Reaktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung überführt.

25 Als Aluminoxan wird bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formel II



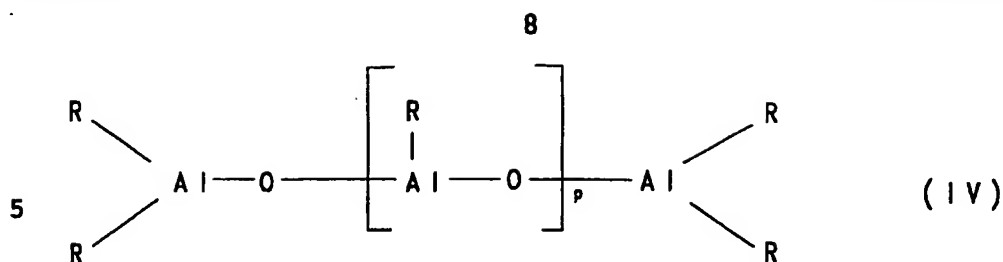
30 verwendet. Aluminoxane können z.B. cyclisch wie in Formel III

35

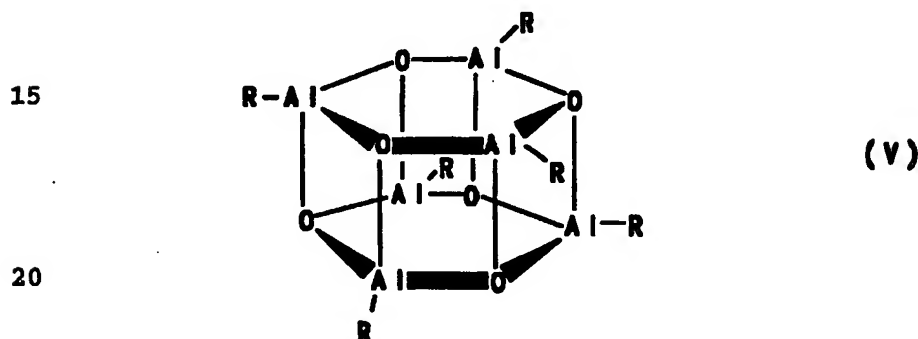


40 oder linear wie in Formel IV

45



oder vom Cluster-Typ wie in Formel V sein, wie sie in neuerer  
 10 Literatur beschrieben werden, vgl. JACS 117 (1995), 6465-74,  
 Organometallics 13 (1994), 2957-2969.



Die Reste R in den Formeln (II), (III), (IV) und (V) können  
 25 gleich oder verschieden sein und eine C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Kohlenwasser-  
 stoffgruppe, wie eine C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub> bis C<sub>18</sub>-Aryl-  
 gruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten und p eine ganze Zahl  
 von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeuten.

30 Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl,  
 n-Butyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl  
 und Wasserstoff, Methyl und Isobutyl oder Methyl und n-Butyl, wo-  
 35 bei Wasserstoff, Isobutyl oder n-Butyl bevorzugt zu 0,01 bis 40 %  
 (Zahl der Reste R) enthalten sind.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfah-  
 ren hergestellt werden. Eine der Methoden ist, daß eine Alumi-  
 40 umkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkoh-  
 lenwasserstoffverbindung mit Wasser, gasförmig, fest, flüssig  
 oder als Kristallwasser gebunden in einem inerten Lösungsmittel,  
 wie Toluol umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit  
 verschiedenen Alkylgruppen R werden entsprechend der gewünschten  
 45 Zusammensetzung und Reaktivität zwei verschiedene Aluminiumtrial-

kyle ( $\text{AIR}_3 + \text{AIR}'_3$ ) mit Wasser umgesetzt, vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A-0 302 424.

Gut geeignete Metallocene der allgemeinen Formel I sind jene, die  
5 in der DE-Anmeldung 197 094 02.3 auf Seite 78, Zeile 21  
Seite 100, Zeile 22 und in der DE-Anmeldung 197 135 46.3 auf  
Seite 78, Zeile 14 bis 103, Zeile 22 offenbart sind, auf die hier  
ausdrücklich Bezug genommen wird.

- 10 Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxan-  
lösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminium-  
ausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt,  
gemeinsam.
- 15 Als Lewis-Säure werden bevorzugt mindestens eine bor- oder  
aluminiumorganische Verbindung eingesetzt, die  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{20}$ -kohlen-  
stoffhaltige Gruppen enthalten, wie verzweigte oder unverzweigte  
Alkyl- oder Halogenalkyl, wie Methyl, Propyl, Isopropyl, Iso-  
butyl, Trifluormethyl, ungesättigte Gruppen, wie Aryl oder  
20 Halogenaryl, wie Phenyl, Toly, Benzylgruppen, p-Fluorophenyl,  
3,5-Difluorophenyl, Pentachlorophenyl, Pentafluorophenyl, 3,4,5  
Trifluorophenyl und 3,5 Di(trifluoromethyl)phenyl.

- Bevorzugte Lewis Säuren sind Trimethylaluminium, Triethyl-  
25 aluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Trifluorobo-  
ran, Triphenylboran,  
Tris(4 fluorophenyl)boran, Tris(3,5 difluorophenyl)boran,  
Tris(4 fluoromethylphenyl)boran, Tris(pentafluorophenyl)boran,  
Tris(tolyl)boran, Tris(3,5 dimethylphenyl)boran,  
30 Tris(3,5 difluorophenyl)boran und/oder Tris(3,4,5 trifluorophe-  
nyl)boran.

Insbesondere bevorzugt ist Tris(pentafluorophenyl)boran.

- 35 Als ionische Cokatalysatoren werden bevorzugt Verbindungen einge-  
setzt, die ein nicht koordinierendes Anion enthalten, wie Tetra-  
kis(pentafluorophenyl)borate, Tetraphenylborate,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$   
oder  $\text{ClO}_4^-$ . Als kationisches Gegenion werden Lewis-Basen, wie Me-  
tyhlamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin,  
40 Diphenylamin, N,N-Dimethylanilin, Trimethylamin, Triethylamin,  
Tri-n-butylamin, Methyldiphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dime-  
thylanilin, p-Nitro-N,N-dimethylanilin, Triethylphosphin, Tri-  
phenylphosphin, Diphenylphosphin, Tetrahydrothiophen und Triphe-  
nylcarbenium eingesetzt.

45

Erfindungsgemäßen ionischen Verbindungen sind  
Triethylammoniumtetra(phenyl)borat,

- Tributylammoniumtetra(phenyl)borat,  
 Trimethylammoniumtetra(tolyl)borat,  
 Tributylammoniumtetra(tolyl)borat,  
 Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)borat,  
 5 Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)aluminat,  
 Tripropylammoniumtetra(dimethylphenyl)borat,  
 Tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borat,  
 Tributylammoniumtetra(4 fluorophenyl)borat,  
 N,N Dimethylaniliniumtetra(phenyl)borat,  
 10 N,N Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat,  
 N,N Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,  
 N,N Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,  
 Di(propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,  
 Di(cyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,  
 15 Triphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
 Triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
 Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
 Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
 Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
 20 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,  
 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,  
 Triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminat,  
 Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder  
 Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat.  
 25  
 Bevorzugt sind Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat  
 und/oder  
 N,N Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat.
- 30 Es können auch Gemische mindestens einer Lewis Säure und minde-  
 stens einer ionischen Verbindung eingesetzt werden.
- Als Cokatalysatorkomponenten sind ebenfalls Boran oder Carboran  
 Verbindungen wie 7,8 Dicarbaundecaboran(13), Undecahydrid 7,8
- 35 dimethyl 7,8 dicarbaundecaboran,  
 Dodecahydrid 1 phenyl 1,3 dicarbanonaboran,  
 Tri(butyl)ammoniumundecahydrid 8 ethyl 7,9 dicarbaundecaborat,  
 4 Carbanonaboran(14),  
 Bis(tri(butyl)ammonium)nonaborat,  
 40 Bis(tri(butyl)ammonium)undecaborat,  
 Bis(tri(butyl)ammonium)dodecaborat,  
 Bis(tri(butyl)ammonium)decachlorodecaborat,  
 Tri(butyl)ammonium 1 carbadecaborate,  
 Tri(butyl)ammonium 1 carbadodecaborate,  
 45 Tri(butyl)ammonium 1 trimethylsilyl 1 carbadecaborate,  
 Tri(butyl)ammoniumbis(nonahydrid 1,3 dicarbonnonaborat)cobal-  
 tate(III),

Tri(butyl)ammoniumbis(undecahydrid 7,8 dicarbaundecaborat)fer-  
rat(III)  
von Bedeutung.

- 5 Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Feststoff sein, insbesondere ein poröser Träger, wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver, Polyolefine.
- 10 Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Bevorzugte Oxide für Träger sind Siliciumdioxid, Aluminiumoxid sowie Mischoxide der beiden Elemente und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den
- 15 zuletzt genannten bevorzugten oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind auch MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> oder B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 µm, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m<sup>2</sup>/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 µm.
- 20
- 25

- Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben. Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des
- 30 Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung (Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 °C und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 200 °C und 800 °C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsdauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.
- 40

Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, in dem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen. Geeignete Inertisierungsmittel sind Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylboran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol. Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 25 °C und 120 °C, bevorzugt zwischen 50 °C und 70 °C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösemitteln, wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrocknet.

Organische Trägermaterialien, wie feinteilige Polyolefinpulver, wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

Zur Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird mindestens eine der oben beschriebenen Metallocenkomponenten in einem geeigneten Lösemittel mit mindestens einer Cokatalysatorkomponente in Kontakt gebracht, wobei bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird.

Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösemittel entfernt und das resultierende geträgerte Metallocenkatalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösemittel voll-

ständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten.

5 Ein Verfahren zur Darstellung eines frei fließenden und gegebenenfalls vorpolymerisierten geträgerten Katalysatorsystems umfaßt die folgenden Schritte

- a) Herstellung einer Metallocen/Cokatalysatormischung in einem geeigneten Löse- oder Suspensionsmittel, wobei die  
10 Metallocenkomponente eine der zuvor beschriebenen Strukturen besitzt
- b) Aufbringen der Metallocen/Cokatalysatormischung auf einen porösen, bevorzugt anorganischen dehydratisierten Träger,  
15
- c) Entfernen des Hauptanteils an Lösemittel von der resultierenden Mischung
- 20 d) Isolierung des geträgerten Katalysatorsystems
- e) Gegebenenfalls eine Vorpolymerisation des erhaltenen geträgerten Katalysatorsystems mit einem oder mehreren olefinischen Monomer(en), um ein vorpolymerisiertes  
25 geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten.

Bevorzugte Lösemittel für die Herstellung der Metallocen/Cokatalysatormischung sind Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische, die bei der gewählten Reaktionstemperatur flüssig sind  
30 und in denen sich die Einzelkomponenten bevorzugt lösen. Die Löslichkeit der Einzelkomponenten ist aber keine Voraussetzung, wenn sichergestellt ist, daß das Reaktionsprodukt aus Metallocen- und Cokatalysatorkomponenten in dem gewählten Lösemittel löslich ist. Geeignete Lösemittel sind Alkane, wie Pentan, Isopentan, Hexan,  
35 Heptan, Octan und Nonan, Cycloalkane, wie Cyclopentan und Cyclohexan und Aromaten, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Diethylbenzol. Ganz besonders bevorzugt ist Toluol.

Die bei der Präparation des geträgerten Katalysatorsystems eingesetzten Mengen an Aluminoxan und Metallocen können über einen  
40 weiten Bereich variiert werden. Bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Aluminium zum Übergangsmetall im Metallocen von 10 : 1 bis 1000 : 1 eingestellt, ganz besonders bevorzugt ein Verhältnis von 50 : 1 bis 500 : 1. Im Fall von Methylaluminoxan  
45 werden bevorzugt 30 % ige toluolische Lösungen eingesetzt, die Verwendung von 10 %igen Lösungen ist aber auch möglich.

Zur Voraktivierung wird das Metallocen in Form eines Feststoffes in einer Lösung des Aluminoxans in einem geeigneten Lösemittel aufgelöst. Es ist auch möglich, das Metallocen getrennt in einem geeigneten Lösemittel aufzulösen und diese Lösung anschließend mit der Aluminoxanlösung zu vereinigen. Bevorzugt wird Toluol verwendet. Die Voraktivierungszeit beträgt 1 Minute bis 200 Stunden. Die Voraktivierung kann bei Raumtemperatur von 25 °C stattfinden. Die Anwendung höherer Temperaturen kann im Einzelfall die erforderliche Dauer der Voraktivierung verkürzen und eine zusätzliche Aktivitätssteigerung bewirken. Höhere Temperatur bedeutet in diesem Fall ein Bereich zwischen 50 °C und 100 °C.

Die voraktivierte Lösung oder das Metallocen/Cokatalysatorgemisch wird anschließend mit einem inerten Trägermaterial, üblicherweise Kieselgel, das in Form eines trockenen Pulvers oder als Suspension in einem der oben genannten Lösemittel vorliegt, vereinigt. Bevorzugt wird das Trägermaterial als Pulver eingesetzt. Die Reihenfolge der Zugabe ist dabei beliebig. Die voraktivierte Metallocen/Cokatalysatorlösung oder das Metallocen/Cokatalysatorgemisch kann zum vorgelegten Trägermaterial dosiert, oder aber das Trägermaterial in die vorgelegte Lösung eingetragen werden.

Das Volumen der voraktivierten Lösung oder des Metallocen/Cokatalysatorgemisches kann 100 % des Gesamtporenvolumens des eingesetzten Trägermaterials überschreiten oder aber bis zu 100 % des Gesamtporenvolumens betragen.

Die Temperatur, bei der die voraktivierte Lösung oder das Metallocen/Cokatalysatorgemisch mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht wird, kann im Bereich zwischen 0 °C und 100 °C variieren. Niedrigere oder höhere Temperaturen sind aber auch möglich.

Anschließend wird das Lösemittel vollständig oder zum größten Teil vom geträgerten Katalysatorsystem entfernt, wobei die Mischung gerührt und gegebenenfalls auch erhitzt werden kann. Bevorzugt wird sowohl der sichtbare Anteil des Lösemittels als auch der Anteil in den Poren des Trägermaterials entfernt. Das Entfernen des Lösemittels kann in konventioneller Art und Weise unter Anwendung von Vakuum und/oder Spülen mit Inertgas erfolgen. Beim Trocknungsvorgang kann die Mischung erwärmt werden, bis das freie Lösemittel entfernt worden ist, was üblicherweise 1 bis 3 Stunden bei einer vorzugsweise gewählten Temperatur zwischen 30 °C und 60 °C erfordert. Das freie Lösemittel ist der sichtbare Anteil an Lösemittel in der Mischung. Unter Restlösemittel versteht man den Anteil, der in den Poren eingeschlossen ist.



Alternativ zu einer vollständigen Entfernung des Lösemittels kann das geträgerte Katalysatorsystem auch nur bis zu einem gewissen Restlösemittelgehalt getrocknet werden, wobei das freie Lösemittel vollständig entfernt worden ist. Anschließend kann das  
5 geträgerte Katalysatorsystem mit einem niedrig siedenden Kohlenwasserstoff, wie Pentan oder Hexan gewaschen und erneut getrocknet werden.

Das erfindungsgemäß dargestellte geträgerte Katalysatorsystem  
10 kann entweder direkt zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt oder vor seiner Verwendung in einem Polymerisationsprozeß mit einem oder mehreren olefinischen Monomeren vorpolymerisiert werden. Die Ausführung der Vorpolymerisation von geträgerten Katalysatorsystemen ist in WO 94/28034 beschrieben.

15

Als Additiv kann während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins bevorzugt eines  $\alpha$ -Olefins, wie Styrol oder Phenylldimethylvinylsilan als aktivitätssteigernde Komponente oder eines Antistatikums,  
20 wie in US Serial No. 08/365280 beschrieben, zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiv zu Metallocenkomponente Verbindung I beträgt dabei bevorzugt zwischen 1 : 1000 bis 1000 : 1, ganz besonders bevorzugt 1 : 20 bis 20 : 1.

25 Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation einer oder mehrerer Olefine in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems, enthaltend mindestens eine Übergangsmetallkomponente der Formel I. Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopoly-  
30 merisation, wie auch eine Copolymerisation verstanden.

Bevorzugt werden Olefine der Formel  $R_m-CH=CH-R_n$  polymerisiert, worin  $R_m$  und  $R_n$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, ins-  
35 besondere 1 bis 10 C-Atome bedeuten und  $R_m$  und  $R_n$  zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können.

Geeignete Olefine sind 1-Olefine mit 2 bis 40 vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen,  
40 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene, wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylnorborne, Norbornadien, Ethylnorbornadien und cyclische Olefine, wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Propen oder Ethen homopolymerisiert oder Propen mit Ethen und/  
45 oder mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie Hexen und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Butadien, Norbornadien, Ethylidennorbornen oder

Ethylbornadien copolymerisiert. Geeignete Copolymere sind Ethen/Propen-Copolymere oder Ethen/Propen/1,4-Hexadien-Terpolymer.

- 5 Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von - 60 °C bis 300 °C, bevorzugt 50 °C bis 200 °C, ganz besonders bevorzugt 50 °C bis 80 °C durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 5 bis 64 bar.
- 10 Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäß dargestellte Katalysatorsystem kann als einzige Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen eingesetzt werden, oder bevorzugt in Kombination mit mindestens einer Alkylverbindung der Elemente aus der I. bis III. Hauptgruppe des Periodensystems, wie einem Aluminium-, Magnesium- oder Lithiumalkyl oder einem Aluminoxan eingesetzt werden. Die Alkylverbindung wird dem Monomeren oder Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung des Monomeren von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Die Menge der zugesetzten Alkylverbindung hängt von der Qualität der eingesetzten Monomere ab.

- 25 Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben.

Bei der Polymerisation kann außerdem ein Antistatikum zusammen mit oder getrennt von dem eingesetzten Katalysatorsystem in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

- Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem dargestellten Polymere zeigen eine gleichmäßige Kornmorphologie und weisen keine Feinkornanteile auf. Bei der Polymerisation mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

- Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem werden Polymere, wie Polypropylen mit außerordentlich hoher Stereo und Regiospezifität erhalten.

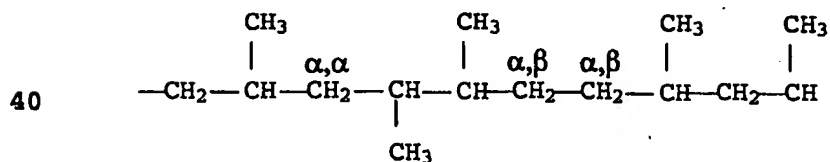
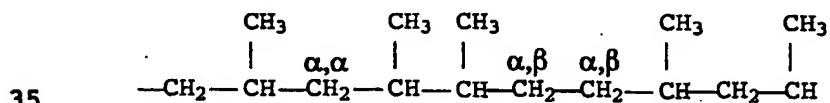
- Besonders charakteristisch für die Stereo und Regiospezifität von Polymeren, insbesondere von Polypropylen ist die Triaden Taktizität (TT) und der Anteil an 2 1 insertierten Propeneinheiten (RI), die sich aus den <sup>13</sup>C NMR Spektren ermitteln lassen.

Die  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren werden in einem Gemisch aus Hexachlorbutadien und Tetrachlorethan  $\text{d}_2$  bei erhöhter Temperatur, wie 365 K gemessen. Alle  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren der gemessenen Polypropylen Proben werden auf das Resonanzsignal von Tetrachlorethan  $\text{d}_2$  ( $\delta = 73.81 \text{ ppm}$ ) geeicht.

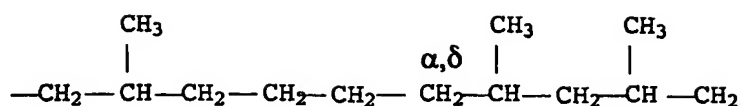
Zur Bestimmung der Triaden Taktizität des Polypropylens werden die Methyl Resonanzsignale im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum zwischen 23 und 16 ppm betrachtet, vgl. J. C. Randall, Polymer Sequence Determination: Carbon 13 NMR Method, Academic Press New York 1978, A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo, F. A. Bovey, Macromolecules 8 (1975), 687 689, H. N. Cheng, J. A. Ewen, Makromol. Chem. 190 (1989), 1931 1943. Drei aufeinander folgende 1 2 insertierte Propeneinheiten, deren Methylgruppen in der "Fischer Projektion" auf der gleichen Seite angeordnet sind, bezeichnet man als mm Triade ( $\delta = 21.0 \text{ ppm}$  bis  $22.0 \text{ ppm}$ ). Zeigt nur die zweite Methylgruppe der drei aufeinander folgenden Propeneinheiten zur anderen Seite, spricht man von einer rr Triade ( $\delta = 19.5 \text{ ppm}$  bis  $20.3 \text{ ppm}$ ) und zeigt nur die dritte Methylgruppe der drei aufeinander folgenden Propeneinheiten zur anderen Seite, von einer mr Triade ( $\delta = 20.3 \text{ ppm}$  bis  $21.0 \text{ ppm}$ ). Die Triaden Taktizität berechnet man nach folgender Formel

$$\text{TT} (\%) = \text{mm} / (\text{mm} + \text{mr} + \text{rr}) \times 100$$

Wird eine Propeneinheit invers in die wachsende Polymerkette insertiert, spricht man von einer 2 1 Insertion, vgl. T. Tsutsui, N. Ishimaru, A. Mizuno, A. Toyota, N. Kashiwa, Polymer 30, (1989), 1350 56. Folgende verschiedene strukturelle Anordnungen sind möglich:



45



5

Der Anteil an 2 1 insertierten Propeneinheiten (RI) kann nach folgender Formel berechnet werden

$$10 \text{ RI (\%)} = 0.5 \text{ Ia, } \beta \text{ (Ia, } \alpha + \text{Ia, } \beta + \text{Ia, } \delta) \cdot 100,$$

wobei

- 15 Ia,  $\alpha$  die Summe der Intensitäten der Resonanzsignale bei  $\delta = 41.84, 42.92$  und  $46.22$  ppm,  
 Ia,  $\beta$  die Summe der Intensitäten der Resonanzsignale bei  $\delta = 30.13, 32.12, 35.11$  und  $35.57$  ppm

sowie

- 20 Ia,  $\delta$  die Intensität des Resonanzsignals bei  $\delta = 37.08$  ppm bedeuten.

- 25 Eine besonders hohe Regiospezifität bedingt auch einen besonders hohen Schmelzpunkt des Polymers, insbesondere des isotaktischen Polypropylens. Das isotaktische Polypropylen, das mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellt worden ist, zeichnet sich durch einen Anteil an 2 1 insertierten Propeneinheiten  $\text{RI} < 0.5\%$  bei einer Triaden Taktizität  $\text{TT} > 98.0\%$  und  
 30 einen Schmelzpunkt  $> 156^\circ\text{C}$  aus, wobei  $M_w/M_n$  des erfindungsgemäßen Polypropylens zwischen 2.5 und 3.5 liegt.

- Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem herstellbaren Copolymere zeichnen sich durch eine gegenüber dem Stand der Technik deutlich höhere Molmasse aus. Gleichzeitig sind solche  
 35 Copolymere durch Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems mit hoher Produktivität bei technisch relevanten Prozessparametern ohne Belagsbildung herstellbar.

- 40 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere sind insbesondere zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper, wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Groöhohlkörpern, wie Rohre geeignet.

- 45 Beispiele

## Allgemeine Angaben

Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit 5 unter Argon mit der Schlenk-Technik oder in einer Glove-Box. Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert.

Die eingesetzten Metallocene wurden mit  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR und IR- 10 Spektroskopie charakterisiert.

Es bedeuten

PP	=	Polypropylen
15 MC	=	Metallocen
Kat	=	geträgertes Katalysatorsystem
h	=	Stunde
VZ	=	Viskositätszahl in $\text{cm}^3/\text{g}$
$M_w$	=	Molmassengewichtsmittel in $\text{g/mol}$
20 $M_w/M_n$	=	Molmassenverteilung, ermittelt durch Gelpermeationschromatographie
SD	=	Schüttdichte in $\text{g/dm}^3$ und
Smp.	=	Schmelzpunkt in $^{\circ}\text{C}$ , ermittelt durch Differential Scanning Calorimetry (DSC)
25 TT	=	TriadenTaktizität in Prozent ermittelt durch $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie
RI	=	Regiofehler in %, ermittelt durch $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie
$T_g$	=	Glasübergangstemperatur in $^{\circ}\text{C}$ , ermittelt durch Differential Scanning Calorimetry

30

## Beispiel 1

## Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems

- 35 67 mg (0.091 mmol) rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(para-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid wurden bei Raumtemperatur in  $4,3 \text{ cm}^3$  (20 mmol Al) 30 %iger toluolischer Methylaluminoxanlösung gelöst. Die Lösung wurde mit  $3,7 \text{ cm}^3$  Toluol verdünnt und lichtgeschützt bei  $25^{\circ}\text{C}$  1 h gerührt. Diese Lösung wurde
- 40 portionsweise unter Rühren zu  $4 \text{ g SiO}_2^{2)}$  gegeben und der Ansatz nach beendeter Zugabe 10 min nachgerührt. Das Verhältnis Volumen der Lösung zum Gesamtporenvolumen des Trägermaterials betrug 1,25. Anschließend wurde der Ansatz innerhalb von 4 h bei  $40^{\circ}\text{C}$  und  $10^{-3}$  mbar getrocknet. Es wurden 5,6 g eines frei fließenden,
- 45 graubraunen Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.16 Gew% Zr und 9,5 Gew% Al enthielt.

## Polymerisation

Ein trockener 16 dm<sup>3</sup> -Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propen gefüllt. Als Scavenger wurden 8 cm<sup>3</sup> 20 %iger Triethylaluminiumlösung in Varso® der Firma Witco zugesetzt und der Ansatz 15 min bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 2 g des geträgerten Metallocenkatalysators in 20 cm<sup>3</sup> Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 65 °C aufgeheizt und das Polymerisationssystem 1 h bei 65 °C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 3,2 kg Polypropylenpulver.

- 15 Die Katalysatoraktivität betrug 134 kg PP / (g MC x h) oder 1,6 kg PP / (g Kat x h)

Das dargestellte isotaktische Polypropylen wies die folgenden Eigenschaften auf:

20

Smp. 159 °C,  $M_w = 900\,000$  g/mol,  $M_w/M_n = 2,6$ , VZ = 760 cm<sup>3</sup>/g, SD = 460 g/dm<sup>3</sup>, TT = 98,9 %, RI = 0,36 %.

- 1) Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA  
25 2) Silica Typ MS 948, W.R. Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland, USA, Porenvolumen 1,6 ml/g, calciniert bei 600 °C

## Vergleichsbeispiel 1

30

## Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems

- Die Darstellung erfolgte analog Beispiel 1, aber mit 58 mg (0.091 mmol) rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylind-35 nyl)zirkoniumdichlorid als Metallocenkomponente. Es wurden 5,8 g eines frei fließenden, rosafarbenen Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.15 Gew% Zr und 9,7 Gew% Al enthielt.

## Polymerisation

40

Die Polymerisation wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Es resultierten 2,3 kg Polypropylenpulver.

- Die Katalysatoraktivität betrug 115 kg PP / (g MC x h) oder 1,15 45 kg PP / (g Kat x h).

## 21

Das dargestellte isotaktische Polypropylen wies die folgenden Eigenschaften auf:

Smp. 149 °C,  $M_w = 850\,000$  g/mol,  $M_w/M_n = 2,7$ ,  $VZ = 710$  cm<sup>3</sup>/g,  
5 SD = 420 g/dm<sup>3</sup>, TT = 98,3 %, RI = 0,8 %.

## Beispiel 2

Die Polymerisation erfolgte analog zu Beispiel 1, es wurden je-  
10 doch zusätzlich 5 Ndm<sup>3</sup> Wasserstoff in der Polymerisation eingesetzt  
und die Polymerisationsdauer war 30 Minuten. Es resultierten  
2.9 kg Polypropylenpulver.

Die Katalysatoraktivität betrug 242 kg PP / (g MC x h) oder  
15 2,9 kg PP / (g Kat x h).

Das dargestellte isotaktische Polypropylen wies die folgenden Eigenschaften auf:

20 Smp. 160 °C,  $M_w = 450\,000$  g/mol,  $M_w/M_n = 3,2$ ,  $VZ = 370$  cm<sup>3</sup>/g,  
SD = 450 g/dm<sup>3</sup> TT = 98,9 %, RI = 0,3 %.

## Beispiel 3 und 4

25 Ein trockener 24 dm<sup>3</sup> -Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit  
12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen, 150 g Ethylen (Beispiel 3) beziehungs-  
weise 450 g Ethylen (Beispiel 4) und 22 cm<sup>3</sup> einer hexanischen  
Triisobutylaluminiumlösung (8 mmol Al, 2 cm<sup>3</sup> Triisobutylaluminium  
verdünnt mit 20 cm<sup>3</sup> Hexan) befüllt und die Reaktorrührung auf 250  
30 UpM eingestellt. 0,7 g des in Beispiel 1 hergestellten Träger-  
katalysators wurden in 25 cm<sup>3</sup> eines entaromatisierten Benzin-  
schnittes mit dem Siedebereich 100 °C bis 120 °C suspendiert und  
die Suspension in den Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde auf die  
Polymerisationstemperatur von 70 °C aufgeheizt (7,5 °C/min) und 1  
35 h bei dieser Polymerisationstemperatur durch Kühlung des Reaktor-  
mantels gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch schnel-  
les Abgasen der überschüssigen Monomeren. Das Polymer wurde im  
Vakuum getrocknet. Polymerausbeute, Katalysatoraktivität und  
Produktdaten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

40

## Vergleichsbeispiele 2 und 3

Es wurde verfahren wie in den Beispielen 3 und 4, als Katalysator  
wurde jedoch der Trägerkatalysator aus Vergleichsbeispiel 1  
45 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Mol-  
masse  $M_w$  liegt bei Verwendung des nicht erfindungsgemäßen  
Katalysatorsystems deutlich tiefer als im direkten Vergleich mit

den Beispielen 3 und 4, bei denen das erfindungsgemäße Katalysatorsystem zum Einsatz kam.

Vergleichsbeispiele 4 und 5

5

Analog zu Vergleichsbeispiel 1 wurde unter Verwendung von rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid als Metallocenkomponente ein Trägerkatalysator hergestellt.

10

Die Polymerisationen mit diesem Trägerkatalysator wurden analog zu den Vergleichsbeispielen 2 und 3 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

15 Beispiel 5

Ein trockener 24 dm<sup>3</sup> -Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit 0,5 bar Wasserstoff beaufschlagt. Anschließend wurde der Reaktor mit 12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen und 22 cm<sup>3</sup> einer hexanischen Triisobutylaluminiumlösung (8 mmol Al, 2 cm<sup>3</sup> Triisobutylaluminium verdünnt mit 20 cm<sup>3</sup> Hexan) befüllt und die Reaktorrührung auf 250 Upm eingestellt. 0,7 g des in Beispiel 1 hergestellten Trägerkatalysators wurden in 25 cm<sup>3</sup> eines entaromatisierten Benzinchnittes mit dem Siedebereich 100 °C bis 120 °C suspendiert und die Suspension in den Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde auf die Polymerisationstemperatur von 70 °C aufgeheizt (7,5 °C/min) und 1 h bei dieser Polymerisationstemperatur durch Kühlung des Reaktormantels gehalten.

30 Anschließend wurde der Reaktor auf 10 bar entspannt und mit 20 bar Ethylen beaufschlagt. Der Ansatz wurde bei einer Temperatur von 60 °C 2 h weiterpolymerisiert und dann durch rasches Abgasen der überschüssigen Monomeren gestoppt.

35 Es wurde ein Blockcopolymer mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

Homopolymermatrix (iPP aus Fraktionierung)

40 Smp. = 157 °C,  $M_w = 280\,000$  g/mol,  $M_w/M_n = 2,6$ , VZ = 230 cm<sup>3</sup>/g, Kautschuk (Ethylen-Propylen-Copolymer)  
 $T_g = -49$  °C, 44 Gew% C<sub>2</sub>, VZ = 374 cm<sup>3</sup>/g,  $M_w = 402\,500$  g/mol,  $M_w/M_n = 3,0$ ,

45 Vergleichsbeispiel 6



## 23

Das Beispiel 5 wurde unter Verwendung eines gemäß Vergleichsbeispiel 1 dargestellten Trägerkatalysators wiederholt.

Es wurde ein Blockcopolymer mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

Homopolymermatrix (iPP aus Fraktionierung)

Smp. = 152 °C,  $M_w = 167\,500$  g/mol,  $M_w/M_n = 2,7$ , VZ = 147 cm<sup>3</sup>/g,

Kautschuk (Ethylen-Propylen-Copolymer)

10  $T_g = -48$  °C, 42 Gew% C<sub>2</sub>, VZ = 182 cm<sup>3</sup>/g,  $M_w = 224\,000$  g/mol,  $M_w/M_n = 2,9$ ,

Vergleichsbeispiel 7

15 Das Beispiel 5 wurde unter Verwendung eines gemäß Vergleichsbeispiel 4 dargestellten Trägerkatalysators wiederholt.

Es wurde ein Blockcopolymer mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

20

Homopolymermatrix (iPP aus Fraktionierung)

Smp. = 154 °C,  $M_w = 198\,500$  g/mol,  $M_w/M_n = 2,6$ , VZ = 168 cm<sup>3</sup>/g,

Kautschuk (Ethylen-Propylen-Copolymer)

25  $T_g = -50$  °C, 46 Gew% C<sub>2</sub>, VZ = 280 cm<sup>3</sup>/g,  $M_w = 354\,000$  g/mol,  $M_w/M_n = 2,7$ ,

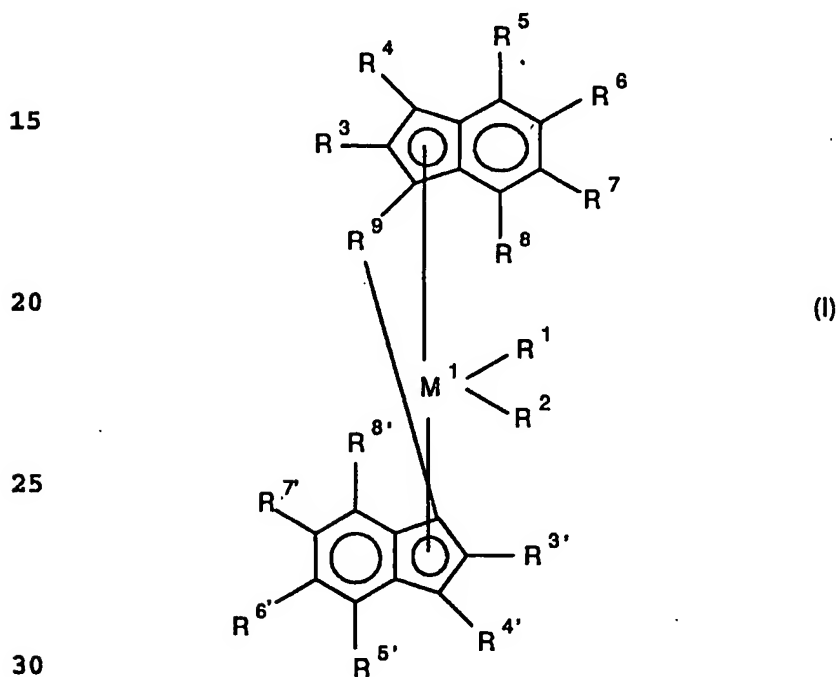
Bsp.	Ausbeute e [kg PP]	Aktivität [kg PP/g/h]	Smp. [°C]	VZ [cm <sup>3</sup> /g]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$	C <sub>2</sub> -Gehalt [Gew%]
3	2,24	3,2	140	628	815 000	2,2	3,0
4	2,38	3,4	109	436	586 000	2,4	10,6
V2	1,47	2,1	135	248	295 500	2,3	3,1
35 V3	1,61	2,3	105	198	214 000	2,3	10,5
V4	1,19	1,7	133	489	508 500	2,3	3,0
V5	1,26	1,8	106	401	464 000	2,8	10,5

40

45

## Patentansprüche

1. Katalysatorsysteme enthaltend mindestens ein Metallocen, mindestens einen Cokatalysator und mindestens einen inerti-
- 5 sierten Träger.
2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, enthaltend mindestens eine Metallocenkomponente mit mindestens einer Verbindung der
- 10 nachstehenden Formel I



worin

M¹ ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente ist,

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom,

eine C₁ bis C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁ bis C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆ bis C₂₀-Arylgruppe, eine C₆ bis

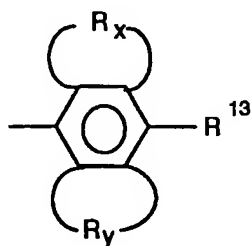
40 C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂ bis C₁₀-Alkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine NR¹²-Gruppe, wobei R¹² eine C₁ bis C₁₀-Alkylgruppe oder C₆ bis C₁₄-Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten,

45

$R^3, R^4, R^6, R^7, R^8$  sowie  $R^{3'}, R^{4'}, R^{6'}, R^{7'}$  und  $R^8$

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, wie eine  $C_1$  bis  $C_{10}$ -Alkylgruppe,  $C_2$  bis  $C_{10}$ -Alkenylgruppe,  $C_6$  bis  $C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_7$  bis  $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7$  bis  $C_{40}$ -Alkylarylgruppe oder eine  $C_8$  bis  $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe bedeuten mit der Maßgabe, daß  $R^3$  und  $R^{3'}$  von Wasserstoff verschieden sind und

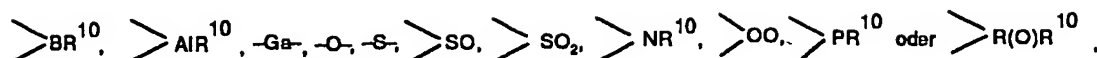
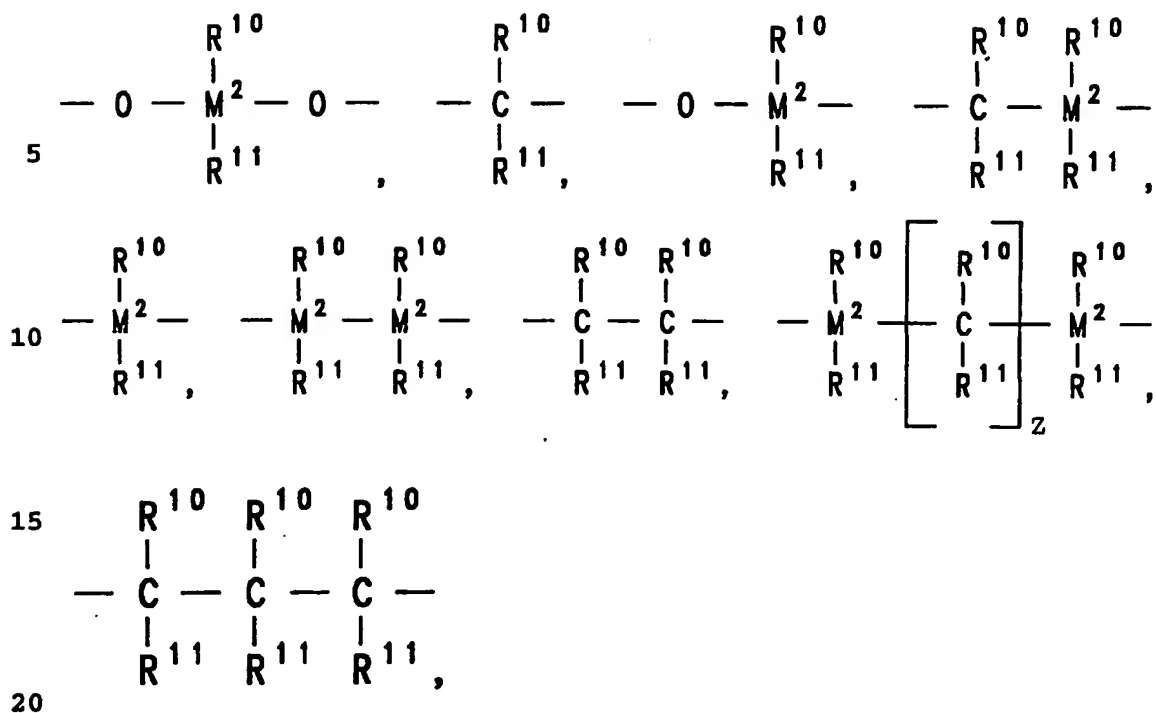
$R^5$  und  $R^{5'}$  sind gleich oder verschieden und bedeuten eine  $C_6$  bis  $C_{40}$ -Arylgruppe die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten  $R^{13}$  trägt



mit  $x, y = 0, 1$  und  $x + y = 0, 1$  oder  $2$ , wobei das aromatische Ringsystem  $x$  und/oder das aromatische Ringsystem  $y$  auch mit den Resten  $R^6, R^{6'}$  oder  $R^4, R^{4'}$  verknüpft sein kann und  $R^{13}$  ein  $C_2$  bis  $C_{20}$ -Alkylrest, ein  $C_2$  bis  $C_{20}$ -Alkenylrest, ein  $C_6$  bis  $C_{24}$ -Arylrest, ein  $C_7$  bis  $C_{40}$ -Arylalkylrest, ein  $C_7$  bis  $C_{40}$ -Alkylarylrest, ein  $C_8$  bis  $C_{40}$ -Arylalkenylrest wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor, Chlor oder Brom halogeniert oder teilhalogeniert sein können,  $-NR_2^{14}$ ,  $-PR_2^{14}$ ,  $-SR^{14}$ ,  $-OR^{14}$ ,  $-SiR_3^{14}$ ,  $-NR_3^{14}$  oder  $-PR_3^{14}$  bedeuten mit  $R^{14}$  in der Bedeutung von  $R^3$ .

$R^9$  bedeutet eine Verbrückung

26



wobei

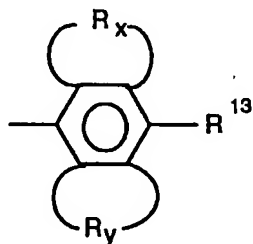
$R^{10}$  und  $R^{11}$  auch bei gleicher Indizierung, gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine  $C_1$  bis  $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten, wie eine  $C_1$  bis  $C_{20}$ -Alkyl, eine  $C_1$  bis  $C_{10}$ -Fluoralkyl-, eine  $C_1$  bis  $C_{10}$ -Alkoxy-, eine  $C_6$  bis  $C_{14}$ -Aryl-, eine  $C_6$  bis  $C_{10}$ -Fluoraryl-, eine  $C_6$  bis  $C_{10}$ -Aryloxy-, eine  $C_2$  bis  $C_{10}$ -Alkenyl-, eine  $C_7$  bis  $C_{40}$ -Arylalkyl-, eine  $C_7$  bis  $C_{40}$ -Alkylaryl- oder eine  $C_8$  bis  $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder  $R^{10}$  und  $R^{11}$  bilden jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe,  $z$  bedeutet eine ganze Zahl von Null bis 18 und

$M^2$  bedeutet Silizium, Germanium oder Zinn.

$R^9$  kann auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen.

3. Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend mindestens eine Metallocenkomponente mit mindestens einer Verbindung der Formel I, wobei

- M<sup>1</sup> Zirkonium, Hafnium oder Titan ist,  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich sind und für Methyl oder Chlor stehen,  
 R<sup>3</sup> und R<sup>3'</sup> gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, wie eine C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten,  
 R<sup>9</sup> R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>Si=, R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>Ge=, R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>C= oder -(R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>C-CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>)- bedeutet, wobei R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppe bedeuten,  
 R<sup>5</sup> und R<sup>5'</sup> bevorzugt gleich oder verschieden sind und eine C<sub>6</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylgruppe bedeuten, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R<sup>13</sup> trägt,



mit  $x, y = 0, 1$  und  $x + y = 0, 1$  oder  $2$  und

- R<sup>13</sup> ein C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, ein C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkenylrest, ein C<sub>6</sub> bis C<sub>18</sub>-Arylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylalkylrest, ein C<sub>7</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkylarylrest, ein C<sub>8</sub> bis C<sub>20</sub>-Arylalkenylrest bedeutet, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, -NR<sub>2</sub><sup>14</sup>, -PR<sub>2</sub><sup>14</sup>, -SR<sup>14</sup>, -SiR<sub>3</sub><sup>14</sup>, -NR<sub>3</sub><sup>14</sup> oder -PR<sub>3</sub><sup>14</sup> bedeuten, mit R<sup>14</sup> in der Bedeutung von R<sup>3</sup> hat.

4. Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend mindestens eine Metallocenkomponente mit mindestens einer Verbindung der Formel I, wobei

- M<sup>1</sup> Zirkonium ist,  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich sind und für Methyl oder Chlor, insbesondere Chlor, stehen,  
 R<sup>9</sup> R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>Si=, R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>C= oder -(R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>C-CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>)- ist, worin R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Phenyl, Methyl oder Ethyl bedeuten,  
 R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> sowie R<sup>4'</sup>, R<sup>6'</sup>, R<sup>7'</sup> und R<sup>8'</sup>

Wasserstoff sind, und

- 5  $R^5$  und  $R^{5'}$  gleich oder verschieden sind und eine  $C_6$  bis  $C_{20}$ -Arylgruppe, insbesondere eine Phenyl-, Naphthyl- oder Anthracenylgruppe bedeuten, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten  $R^{13}$  trägt, wobei  $R^{13}$  ein  $SiR_3^{14}$ -Rest, mit  $R^{14}$  in der Bedeutung von  $R^3$  oder ein verzweigter  $C_3$  bis  $C_{10}$ -Alkylrest, ein  $C_2$  bis  $C_{10}$ -Alkenylrest oder ein verzweigter  $C_7$  bis  $C_{20}$ -Alkylarylrest ist, wobei
- 10 die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können.

5. Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend mindestens eine Metallocenkomponente mit
- 15 mindestens einer Verbindung der Formel I, wobei

- $M^1R^1R^2$   $ZrCl_2$ ,  $Zr(CH_3)_2$ ,  
 $R^3, R^{3'}$  Methyl, Ethyl, Isopropyl, Isobutyl, n-Butyl, s-Butyl,  
 $R^4, R^8, R^{4'}, R^{8'}$  Wasserstoff
- 20  $R^6, R^7, R^{6'}, R^{7'}$  Wasserstoff,  $C_1$  bis  $C_4$ -Alkyl,  $C_6$  bis  $C_{10}$ -Aryl,  
 $R^5$  und  $R^{5'}$  p-Isopropyl-phenyl, p-tert.-Butyl-phenyl, p-s-butyl-phenyl, p-Cyclohexyl, p-Trimethylsilyl-phenyl, p-Adamantyl-phenyl, p-( $F_3C$ ) $_3$ C-phenyl
- $R^9$  Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethyliden,  
 25 1-Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, 1,1,2,2-Tetramethylethyliden, Dimethylmethylen bedeuten.

6. Verfahren zur Herstellung eines frei fließenden Katalysatorsystems, wobei
- 30

- a) eine Metallocen/Cokatalysatormischung in einem geeigneten Löse- oder Suspensionsmittel hergestellt wird,
- 35 b) die Metallocen/Cokatalysatormischung auf einen porösen, bevorzugt anorganischen dehydratisierten Träger aufgebracht wird,
- c) das Lösungsmittel von der resultierenden Mischung entfernt wird,
- 40 d) das geträgerte Katalysatorsystem isoliert wird.

7. Verfahren zur Herstellung eines frei fließenden geträgerten Katalysatorsystems nach Anspruch 6, wobei
- 45

- e) das enthaltene geträgerte Katalysatorsystem mit einem oder mehreren olefinischen Monomer(en) vorpolymerisiert wird.
- 5 8. Frei fließendes geträgertes Katalysatorsystem, erhältlich nach Anspruch 6 oder 7.
9. Verwendung eines Katalysatorsystems nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Polymeren mit hohem Schmelzpunkt.
- 10 10. Homo- und/oder Copolymere mit der bevorzugten Formel  $R_m-CH=CH-R_n$  für das Monomer, worin  $R_m$  und  $R_n$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine kohlenstoffhaltige Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome bedeuten und  $R_m$  und  $R_n$  zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können, erhältlich mit einem Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.
- 20 11. Verfahren zur Herstellung eines Homopolymers und/oder Copolymers nach Anspruch 10, wobei bevorzugt Olefine mit der Formel  $R_m-CH=CH-R_n$  mit einem Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 polymerisiert werden.
- 25 12. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers nach Anspruch 11, das in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt wird.
- 30 13. Verwendung der Polymere gemäß Anspruch 10 zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper, wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörpern, wie Rohre.
- 35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01233

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F4/60 C08F10/00

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 704 461 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 3 April 1996 see example 1 see page 9, line 1 - line 11 see claim 1	1-5,9-12
Y	see page 6, line 25 - line 30 ---	2-5
X	WO 96 35729 A (FINA RESEARCH ;RAZAVI ABBAS (BE); DEBRAS GUY (BE)) 14 November 1996 see page 10, line 7 - page 11, line 21 see table 1 see example 2; table 2 ---	1,6-12
X	US 5 240 894 A (BURKHARDT TERRY J ET AL) 31 August 1993 see claims 1,2 see example 9 ---	1,6-12
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"a" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 June 1998

Date of mailing of the international search report

03/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Fischer, B



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01233

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 589 638 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 30 March 1994 see examples 1,3 ---	1,6-12
X	EP 0 697 419 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 21 February 1996 see example 8 see page 7, line 16 - line 32 see page 15, line 8 - line 21 see page 16, line 35 - line 40 see claims 1,2 ---	1,6-12
X	WO 95 12622 A (BOREALIS HOLDING AS ;KALLIO KALLE (FI); ANDELL OVE (FI); KNUUTTILA) 11 May 1995 see example 1 ---	1,6,8-12
P,X	WO 97 11775 A (HOECHST AG ;EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US); FRITZE CORNELIA (DE);) 3 April 1997 see claims 1,4,5,8,13	1,6,8-12
P,Y	see example 1 -----	2-5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 98/01233

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0704461 A	03-04-1996	CA 2159409 A CN 1128766 A JP 9025311 A	31-03-1996 14-08-1996 28-01-1997
WO 9635729 A	14-11-1996	EP 0830395 A	25-03-1998
US 5240894 A	31-08-1993	CA 2135998 A EP 0642536 A JP 7508065 T WO 9323439 A US 5554704 A	25-11-1993 15-03-1995 07-09-1995 25-11-1993 10-09-1996
EP 0589638 A	30-03-1994	JP 6100622 A DE 69304004 D DE 69304004 T US 5474962 A	12-04-1994 19-09-1996 23-01-1997 12-12-1995
EP 0697419 A	21-02-1996	CA 2155621 A CN 1121079 A JP 8104691 A JP 8283328 A JP 8231621 A JP 8283327 A	10-02-1996 24-04-1996 23-04-1996 29-10-1996 10-09-1996 29-10-1996
WO 9512622 A	11-05-1995	FI 934917 A AU 685870 B AU 8107894 A BR 9407968 A CN 1134160 A CZ 9601305 A EP 0678103 A HU 75187 A JP 9504567 T SK 56096 A	06-05-1995 29-01-1998 23-05-1995 03-12-1996 23-10-1996 17-07-1996 25-10-1995 28-04-1997 06-05-1997 09-04-1997
WO 9711775 A	03-04-1997	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01233

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08F4/60 C08F10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 704 461 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 3. April 1996 siehe Beispiel 1 siehe Seite 9, Zeile 1 - Zeile 11 siehe Anspruch 1	1-5, 9-12
Y	siehe Seite 6, Zeile 25 - Zeile 30	2-5
X	WO 96 35729 A (FINA RESEARCH ; RAZAVI ABBAS (BE); DEBRAS GUY (BE)) 14. November 1996 siehe Seite 10, Zeile 7 - Seite 11, Zeile 21 siehe Tabelle 1 siehe Beispiel 2; Tabelle 2	1, 6-12
X	US 5 240 894 A (BURKHARDT TERRY J ET AL) 31. August 1993 siehe Ansprüche 1, 2 siehe Beispiel 9	1, 6-12

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgetilgt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Juni 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/07/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fischer, B

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 589 638 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 30.März 1994 siehe Beispiele 1,3 ---	1,6-12
X	EP 0 697 419 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 21.Februar 1996 siehe Beispiel 8 siehe Seite 7, Zeile 16 - Zeile 32 siehe Seite 15, Zeile 8 - Zeile 21 siehe Seite 16, Zeile 35 - Zeile 40 siehe Ansprüche 1,2 ---	1,6-12
X	WO 95 12622 A (BOREALIS HOLDING AS ;KALLIO KALLE (FI); ANDELL OVE (FI); KNUUTTILA) 11.Mai 1995 siehe Beispiel 1 ---	1,6,8-12
P,X	WO 97 11775 A (HOECHST AG ;EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US); FRITZE CORNELIA (DE);) 3.April 1997 siehe Ansprüche 1,4,5,8,13	1,6,8-12
P,Y	siehe Beispiel 1 -----	2-5

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01233

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0704461 A	03-04-1996	CA 2159409 A CN 1128766 A JP 9025311 A	31-03-1996 14-08-1996 28-01-1997
WO 9635729 A	14-11-1996	EP 0830395 A	25-03-1998
US 5240894 A	31-08-1993	CA 2135998 A EP 0642536 A JP 7508065 T WO 9323439 A US 5554704 A	25-11-1993 15-03-1995 07-09-1995 25-11-1993 10-09-1996
EP 0589638 A	30-03-1994	JP 6100622 A DE 69304004 D DE 69304004 T US 5474962 A	12-04-1994 19-09-1996 23-01-1997 12-12-1995
EP 0697419 A	21-02-1996	CA 2155621 A CN 1121079 A JP 8104691 A JP 8283328 A JP 8231621 A JP 8283327 A	10-02-1996 24-04-1996 23-04-1996 29-10-1996 10-09-1996 29-10-1996
WO 9512622 A	11-05-1995	FI 934917 A AU 685870 B AU 8107894 A BR 9407968 A CN 1134160 A CZ 9601305 A EP 0678103 A HU 75187 A JP 9504567 T SK 56096 A	06-05-1995 29-01-1998 23-05-1995 03-12-1996 23-10-1996 17-07-1996 25-10-1995 28-04-1997 06-05-1997 09-04-1997
WO 9711775 A	03-04-1997	KEINE	